

RESIST INK COMPOSITION**Publication number:** JP61243869**Publication date:** 1986-10-30**Inventor:** KAMAYACHI YUUICHI; INAGAKI SHOJI**Applicant:** TAIYO INK SEIZO KK**Classification:**

- international: *C09D11/00; C08F2/50; C08G59/14; C09D11/10; G03F7/032; G03F7/038; H05K3/06; H05K3/28; C09D11/00; C08F2/46; C08G59/00; C09D11/10; G03F7/032; G03F7/038; H05K3/06; H05K3/28; (IPC1-7): C09D11/00*

- European: G03F7/032; G03F7/038; G03F7/038S

Application number: JP19850084987 19850419**Priority number(s):** JP19850084987 19850419**Also published as:**

US5009982 (A1)

GB2175908 (A)

FR2580828 (A1)

DE3613107 (A1)

[Report a data error here](#)**Abstract of JP61243869**

PURPOSE:To provide the titled compsn. which has excellent photo-curability and resistance to heat, solvents and acids and can be developed by a dilute alkaline soln., consisting of an actinic ray-curable resin, a photopolymerization initiator and a diluent. **CONSTITUTION:**A reaction product of a novolak tape epoxy compd. (e.g. phenolic novolak type epoxy resin) with an unsaturated monocarboxylic acid (e.g. acrylic acid) is reacted with an (un)saturated polybasic acid anhydride (e.g. maleic anhydride) to obtain an actinic ray-curable resin (A) having an acid value of 45-160mgKOH/g. 0.2-30pts.wt. photopolymerization initiator (e.g. benzoin) and 30-300pts.wt. diluent (e.g. 2-hydroxyethyl acrylate) are blended with 100pts.wt. resin A to obtain a resist ink compsn. The compsn. is applied to the whole surface of a substrate for printed wiring and irradiated with actinic rays to cure predetermined parts. Unexposed parts are removed by dissolving them with a dilute aq. alkaline soln.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-243869

⑤ Int. Cl.⁴
C 09 D 11/00
// G 03 C 1/68

識別記号
1 0 9

庁内整理番号
7016-4J
7267-2H

④ 公開 昭和61年(1986)10月30日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全24頁)

⑥ 発明の名称 レジストインキ組成物

⑦ 特 願 昭60-84987

⑧ 出 願 昭60(1985)4月19日

⑨ 発 明 者 釜 薗 裕 一 埼玉県比企郡嵐山町大蔵字大谷388番地 太陽インキ製造株式会社嵐山工場内

⑩ 発 明 者 稲 垣 昇 司 埼玉県比企郡嵐山町大蔵字大谷388番地 太陽インキ製造株式会社嵐山工場内

⑪ 出 願 人 太陽インキ製造株式会社 東京都板橋区南常盤台2丁目9番11号

⑫ 代 理 人 弁理士 米原 正章 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

レジストインキ組成物

2. 特許請求の範囲

1. (A) ノボラック型エポキシ化合物と不飽和モノカルボン酸との反応物と、飽和又は不飽和多塩基酸無水物とを反応せしめて得られる活性エネルギー線硬化性樹脂、

(B) 光重合開始剤、及び

(C) 希釈剤

を含んでなる希アルカリ溶液により現像可能な光硬化性の液状レジストインキ組成物。

2. 前記活性エネルギー線硬化性樹脂が、ノボラック型エポキシ化合物と不飽和モノカルボン酸との反応物の有する水酸基1個当り0.15モル以上の飽和又は不飽和多塩基酸無水物を反応せしめたものである特許請求の範囲第1項に記載の組成物。

3. 前記活性エネルギー線硬化性樹脂が、45～160 mg KOH/g の酸価を有するものである特

許請求の範囲第1項に記載の組成物。

4. 前記光重合開始剤を、前記活性エネルギー線硬化性樹脂100重量部に対して0.2～30重量部の割合で用いる特許請求の範囲第1項に記載の組成物。

5. 前記希釈剤が光重合性モノマー又は有機溶剤であり、単独又は併用で前記活性エネルギー線硬化性樹脂100重量部に対して30～300重量部の割合で用いる特許請求の範囲第1項に記載の組成物。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、新規にして有用なレジストインキ組成物に関し、さらに詳しくは、ノボラック樹脂骨核を有する特定の活性エネルギー線硬化性樹脂と光重合開始剤と希釈剤とを必須成分として含有してなる、光硬化性及び耐熱性、耐溶性、耐酸性等に優れた、特に民生用プリント配線基板乃至は産業用プリント配線基板などの製造に適した弱アルカリ水溶液で現像可能な液状

レジストインキ組成物に関する。

従来の技術

従来より、この種のプリント配線基板のレジストパターン形成法にはスクリーン印刷法が多く用いられてきたが、かかるスクリーン印刷法によるときには、多くの場合、印刷時のブリード、にじみ、あるいはダレといった現象が発生し、これがために最近のプリント配線基板の高密度化に対応しきれなくなっている。

こうした問題点を解決するために、ドライフィルム型のフォトレジストや、液状の現像可能なレジストインキもあるが、ドライフィルム型のフォトレジストの場合、熱圧着の際に気泡を生じ易く、耐熱性や密着性にも不安があり、また高価格であるなどの問題がある。一方、液状レジストで現在市販されているものは、有機溶剤を現像液として使用しているため、大気汚染の問題があり、また溶剤が高価なうえ、耐溶剤性、耐酸性にも不安な点がある。

るものである。

このようなノボラック樹脂類をバックボーンポリマーとする特定の活性エネルギー線硬化性樹脂と、光重合開始剤と、希釈剤とを必須成分として含有する液状レジストインキ組成物を、例えばプリント配線基板用基板上にスクリーン印刷法、ロールコーター法、あるいはカーテンコーター法などにより塗布し、活性エネルギー線を照射し、必要部分を硬化後、希アルカリ水溶液で未露光部を溶かしさることにより、目的とするレジスト皮膜を形成せしめることができる。

発明の態様

上記活性エネルギー線硬化性樹脂(4)は、後述する如きノボラック型エポキシ化合物と不飽和モノカルボン酸との反応物と、無水フタル酸などの二塩基性酸無水物あるいは無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸などの芳香族多価カルボン酸無水物類とを反応せしめることによつて得られる。この場合、上記ノボラック型エポキシ化合物と不飽和モノカルボン酸との反応物

発明が解決しようとする問題点

従つて、本発明の目的は、上記のような欠点のない液状のレジストインキ組成物、すなわち光硬化性、密着性、硬度、耐溶剤性、耐酸性等に優れた希アルカリ水溶液で現像可能な液状レジストインキ組成物を提供することにある。本発明は、特に、上記のような優れた特性の他、電気特性、耐熱性、耐メッキ性などの諸性能をもつた硬化塗膜が得られることにより、特に民生用プリント配線基板や産業用プリント配線基板などの製造に適した希アルカリ水溶液で現像可能な液状レジストインキ組成物を提供することを目的とするものである。

問題点を解決するための手段及び作用

本発明に係る液状レジストインキ組成物は、(4)ノボラック型エポキシ化合物と不飽和モノカルボン酸との反応物と、飽和又は不飽和多塩基酸無水物とを反応せしめて得られる活性エネルギー線硬化性樹脂、(5)光重合開始剤及び(6)希釈剤を必須成分として含んでなることを特徴とする。

の有する水酸基1個当り0.15モル以上の上記酸無水物を反応せしめた樹脂が適している。

このようにして得られる樹脂(4)の酸価の好適な範囲は、45～160 mg KOH/g 、好ましくは50～140 mg KOH/g である。酸価が45より小さい場合にはアルカリ溶解性が悪くなり、逆に160より極端に大きすぎると、硬化膜の耐アルカリ性、電気特性等のレジストとしての特性を下げる要因となるので、いずれも好ましくない。

また、活性エネルギー線硬化性樹脂(4)の一分子中のエチレン性不飽和結合の存在数が少ない場合には、光硬化性が遅いため、ノボラック型エポキシ化合物を原料とすることが望ましいが、インキの粘度を下げる目的でビスフェノールA型エポキシ化合物の使用もできる。

ノボラック型エポキシ化合物の代表的なものとしては、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂などがあり、常法により、それぞれのノボラック樹

脂にエピクロルヒドリンを反応せしめて得られるような化合物を用いることができる。

他方、不飽和モノカルボン酸の代表的なものとしては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、桂皮酸などがあるが、特にアクリル酸が好ましい。

また、前記した酸無水物類としては、代表的なものとして無水マレイン酸、無水コハク酸、無水イタコン酸、無水フタル酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、無水エンドメチレンテトラヒドロフタル酸、無水メチルエンドメチレンテトラヒドロフタル酸、無水クロレンド酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸などの二塩基性酸無水物；無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物などの芳香族多価カルボン酸無水物；その他これに付随する例えば5-(2,5-ジオキシテトラヒドロフリル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン

酸無水物のような多価カルボン酸無水物誘導体などが使用できる。

次に、前記した光重合開始剤(4)の代表的なものとしては、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾイソプロピルエーテルなどのベンゾインとそのアルキルエーテル類；アセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2,2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1,1-ジクロロアセトフェノンなどのアセトフェノン類；2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-ターシャリーブチルアントラキノン、1-クロロアントラキノン、2-アミルアントラキノンなどのアントラキノン類；2,4-ジメチルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2,4-ジイソプロピルチオキサントンなどのチオキサントン類、アセトフェノンジメチルケタール、ベンジルジメチルケタールなどのケタール類；ベンゾフェノンなど

のベンゾフェノン類又はキサントン類などがあるが、かかる光重合開始剤(4)は安息香酸系又は第三級アミン系など公知慣用の光重合促進剤の1種あるいは2種以上と組み合わせて用いることができる。上記のような光重合開始剤(4)の使用量の好適な範囲は、前記活性エネルギー線硬化性樹脂(4)100重量部に対して0.2~30重量部、好ましくは2~20重量部となる割合である。

さらに、前記した希釈剤(5)としては光重合性モノマー及び/又は有機溶剤が使用できる。光重合性モノマーの代表的なものとしては、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、*N*-ビニルピロリドン、アクリロイルモルフオリン、メトキシテトラエチレングリコールアクリレート、メトキシポリエチレングリコールアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、*N,N*-ジメチルアクリルアミド、*N*-メチロールアクリルアミド、*N,N*-ジメチルアミノプロピルア

クリルアミド、*N,N*-ジメチルアミノエチルアクリレート、*N,N*-ジメチルアミノプロピルアクリレート、又は上記アクリレートに対応する各メタクリレート類などの水溶性モノマー(C-1)；及びジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、トリメチロールプロパンジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、グリセリンジグリシジルエーテルジアクリレート、グリセリントリグリシジルエーテルトリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート又は

上記アクリレートに対応する各メタクリレート類、多塩基酸とヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートとのモノー、ジー、トリー又はそれ以上のポリエステルなどの非水溶性モノマー(C-2)がある。

一方、有機溶剤(C-3)としては、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、セロソルブ、ブチルセロソルブなどのセロソルブ類、カルピトール、ブチルカルピトールなどのカルピトール類、酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、カルピトールアセテート、ブチルカルピトールアセテートなどの酢酸エステル類などがある。

上記のような希釈剤(C)は、単独でまたは2種以上の混合物として用いられる。そして、その使用量の好適な範囲は、前記活性エネルギー線硬化性樹脂(4)100重量部に対して30~300重量部、好ましくは50~200重量部となる割

る。

かくして得られる本発明組成物には、さらに必要に応じて硫酸バリウム、酸化珪素、タルク、クレー、炭酸カルシウムなどの公知慣用の充填剤、フタロシアニン・ブルー、フタロシアニン・グリーン、酸化チタン・カーボンブラックなどの公知慣用の着色用顔料、消泡剤、密着性付与剤またはレベリング剤などの各種添加剤類、あるいはハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、ピロガロール、ターシャリブチルカテコール、フェノチアジンなどの公知慣用の重合禁止剤類を加えてもよく、さらにはビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、N-グリシジル型エポキシ樹脂または脂環式エポキシ樹脂などの一分子中に2個以上のエポキシ基を含有するエポキシ化合物と、アミン化合物類、イミダゾール化合物類、カルボン酸類、フェノ

合でなる。

ここにおいて、水溶性モノマー(C-1)及び非水溶性モノマー(C-2)の使用目的は、前記活性エネルギー線硬化性樹脂を希釈せしめ、塗布しやすい状態にするとともに、光重合性を与えるもので、水溶性モノマー(C-1)の配合比率が多い場合、アルカリ水溶液への溶解性は良好となるが、極端に多用すると完全硬化したレジスト材に耐水性が無くなるため、非水溶性モノマー(C-2)の併用が有効な手段となる。また、非水溶性モノマー(C-2)の併用量も、あまり多くするとアルカリ水溶液に難溶となるので、好ましくは前記活性エネルギー線硬化性樹脂(4)の100重量%以下が望ましく、中でも親水性モノマーの多用が後の特性も落さず有効である。

また、有機溶剤(C-3)の使用目的は、前記活性エネルギー線硬化性樹脂(4)を溶解し希釈せしめ、それによつて液状として塗布し、次いで乾燥させることにより造膜せしめるためであ

ール類、第四級アンモニウム塩類またはメチロール基含有化合物類などのエポキシ硬化剤とを少量併用して塗膜を後加熱することにより、光硬化成分の重合促進ならびに共重合を通して本発明組成物の耐熱性、耐溶剤性、耐酸性、耐メッキ性、密着性、電気特性および硬度などの諸特性を向上せしめることができる。

本発明組成物を硬化させるための照射光源としては、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、キセノンランプまたはメタルハライドランプなどが適当である。

実施例

以下に実施例及び比較例を示して本発明を具体的に説明する。なお、部及び%とあるのは、特に断りのない限り全て重量基準である。

実施例 1

エポキシ当量が217で、かつ一分子中に平均して7個のフェノール核残基と、さらにエポキシ基とを併せ有するクレゾールノボラック型エポキシ樹脂の1当量とアクリル酸の1.05当量と

を反応させて得られる反応物に、無水テトラヒドロフタル酸の0.67当量をフェノキシエチルアクリレートを溶媒として常法により反応せしめた。このものはフェノキシエチルアクリレートを35重量部含んだ粘調な液体であり、混合物として634 mg KOH/g の酸価を示した。以下、これを樹脂(A-1)と略記する。

配合成分 (a)

| | |
|---------------------------|-------|
| 樹脂(A-1) | 40部 |
| 2-ヒドロキシエチルアクリレート | 15 " |
| ベンジルジエチルケタール | 25 " |
| 1-ベンジル-2-メチルイミダゾール | 1.0 " |
| 「モダフロー」(米国モンサント社製のレベリング剤) | 1.0 " |
| 硫酸バリウム | 26 " |
| フタロシアニン・グリーン | 0.5 " |

配合成分(a)合計 85部

配合成分 (b)

| | |
|------------------------|-----|
| トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル | 15部 |
|------------------------|-----|

上記配合成分(a)をテストロール(ロールミル)により混練してインキを調製した。次いで、こ

| | |
|--------------|-------|
| フタロシアニン・グリーン | 0.5部 |
| 「モダフロー」 | 1.0 " |
| 炭酸カルシウム | 24 " |

配合成分(a)合計 85部

配合成分 (b)

| | |
|-----------------|-----|
| エビコート828 | 7部 |
| グリセリンジグリシジルエーテル | 8 " |

配合成分(b)合計 15部

上記の如き配合組成に変更した以外は実施例1と同様にしてテストピースを作製し、試料No.を2-E, 2-Sとした。

実施例 3

エポキシ当量が178で、かつ一分子中に平均して3.6個のフェノール核残基と、さらにエポキシ基とを併せ持ったフェノールノボラック型エポキシ樹脂の1当量と、アクリル酸の0.95当量とを反応させて得られる反応物に、無水ヘキサヒドロフタル酸の0.78当量をジエチレングリコールジアクリレートを溶媒として常法により反応せしめた。このものはジエチレングリコール

の配合成分(a)からなるインキと上記配合成分(b)を混合した後、この混合物を、銅箔35 μm のガラスエポキシ基材の銅張積層板及びこれを予めエッチングしてパターンを形成しておいたプリント配線基板の全面にカーテンコーター(樋山製作所製)により塗布し、テストピースを作製した。

以下、銅張積層板に塗布したテストピースの試料No.を1-E、上記プリント配線基板に塗布したテストピースの試料No.を1-Sと略記する。

実施例 2

配合成分 (a)

| | |
|-------------------------------|-------|
| 樹脂(A-1) | 30部 |
| N-ビニルピロリドン | 15 " |
| トリメチロールプロパントリアクリレート | 10 " |
| 2-エチルアントラキノン | 2.0 " |
| 2,4-ジエチルチオキサントン | 1.5 " |
| 2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール | 1.0 " |

ジアクリレートを35重量部含んだ粘調な液体で混合物として728 mg KOH/g の酸価を示した。以下、これを樹脂(A-2)と略記する。

配合成分 (a)

| | |
|-------------------------|-------|
| 樹脂(A-2) | 40部 |
| 2-ヒドロキシプロピルアクリレート | 10 " |
| ペンタエリスリトールトリアクリレート | 10 " |
| 2-エチルアントラキノン | 2.0 " |
| 2-ジメチルアミノエチルベンゾエート | 1.5 " |
| 「AC-300」[共栄社油脂(株)製の消泡剤] | 1.0 " |
| フタロシアニン・グリーン | 0.5 " |
| タルク | 20 " |

配合成分(a)合計 85部

配合成分 (b)

| | |
|----------|-----|
| エビコート828 | 15部 |
|----------|-----|

上記配合成分(a)をテストロール(ロールミル)により混練してインキを調製した。次いで(a)成分と(b)成分を混合した後、この混合物を銅張積層板及び予めエッチングしてパターンを形成しておいたプリント配線基板の全面にスクリーン

印刷法により塗布し、テストピースを作製し、
試料 No. 3 - E 及び 3 - S とした。

実施例 4

エポキシ当量が 217 で、かつ一分子中に平均して 7 個のフェノール核残基と、さらにエポキシ基とを併せ有するクレゾール型エポキシ樹脂の 1 当量と、アクリル酸の 1.05 当量とを反応させて得られる反応物に、無水テトラヒドロフタル酸 0.95 当量を常法により反応せしめ、セロソルブアセテートで希釈せしめて不揮発分を 70 % とした。これを樹脂 (A-3) と略記する。

配合成分 (a)

| | |
|------------------------------------|-------|
| 樹脂 (A-3) | 50 部 |
| トリメチロールプロパントリアクリレート | 4 # |
| ペンタエリスリトールトリアクリレート | 4 # |
| 2-エチルアントラキノン | 3 # |
| 2-ジメチルアミノエチルベンゾエート | 2 # |
| 2-フェニル-4-ベンジル-5-ヒドロキシメチル イミダゾール | 0.5 # |
| 「AC-300」 | 1.0 # |
| フタロシアニン・グリーン | 0.5 # |

ンを形成しておいたプリント配線基板にインキを塗布したテストピースを 4 - S と以下略記する。

実施例 5

配合成分 (a)

| | |
|----------------------------------|-------|
| 樹脂 (A-3) | 50 部 |
| 「アロニクス M-5400」〔東亜合成化学工業(株)製モノマー〕 | 3 # |
| テトラメチロールメタンテトラアクリレート | 2.5 # |
| ベンゾインイソプロピルエーテル | 3 # |
| 1-ベンジル-2-メチルイミダゾール | 1.0 # |
| 「AC-300」 | 1.0 # |
| フタロシアニン・グリーン | 0.5 # |
| タルク | 1.0 # |

配合成分 (a) 合計 70 部

配合成分 (b)

| | |
|-----------------|------|
| エビコート 1001 | 15 部 |
| グリセリンジグリシジルエーテル | 5 # |
| ブチルセロソルブ | 6 # |
| タルク | 4 # |

配合成分 (b) 合計 30 部

炭酸カルシウム 10 部

配合成分 (a) 合計 75 部

配合成分 (b)

| | |
|---|------|
| 「エビクロン EXA-1514」〔大日本インキ化学工業(株)製ビスフェノール S 型エポキシ樹脂〕 | 10 部 |
| トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル | 4 # |
| セロソルブアセテート | 6 # |
| 炭酸カルシウム | 5 # |

配合成分 (b) 合計 25 部

上記各成分 (a)、成分 (b) それぞれ別々にテストロール (ロールミル) により混練してインキを調製した。

次いで成分 (a) と成分 (b) を混合した後、これを銅張積層板及び予めエッチングしてパターンを形成しておいたプリント配線基板の全面にスクリーン印刷法により塗布し、しかるのち熱風循環式乾燥炉中において 70℃ で 30 分間乾燥させることによりテストピースを作製した。ここにおいて、銅張積層板にインキを塗布したテストピースを 4 - E、予めエッチングしてパター

上記の如き配合組成に変更した以外は実施例 4 と同様にしてインキ調製及びテストピースを作成した。このさいのテストピース No. を 5 - E、5 - S とした。

実施例 6

配合成分 (a)

| | |
|---------------------------|-------|
| 樹脂 (A-3) | 45 部 |
| 「M-310」〔東亜合成化学工業(株)製モノマー〕 | 3 # |
| 「M-5400」 | 3 # |
| ベンゾインイソプロピルエーテル | 3 # |
| 2-ジメチルアミノエチルベンゾエート | 1.5 # |
| 2-フェニルイミダゾール | 1.0 # |
| 「AC-300」 | 1.0 # |
| フタロシアニン・グリーン | 0.5 # |
| セロソルブアセテート | 7 # |
| 硫酸バリウム | 1.5 # |

配合成分 (a) 合計 80 部

配合成分 (b)

| | |
|------------------------|------|
| エビコート 828 | 10 部 |
| トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル | 4 部 |

| | |
|--------|----|
| 硫酸バリウム | 6部 |
|--------|----|

| | |
|-------------|-----|
| 配合成分 (b) 合計 | 20部 |
|-------------|-----|

上記の如き配合組成に変更した以外は、実施例4と同様にしてインキ調製及びテストピースを作成した。このさいのテストピースNo.を6-E, 6-Sとした。

実施例 7

配合成分 (a)

| | |
|-------------------|------|
| 樹脂 (A-3) | 50部 |
| セロソルブアセテート | 10部 |
| ベンジルジエチルケタール | 3.0部 |
| 2-エチル-4-メチルイミダゾール | 0.5部 |
| 「AC-300」 | 1.0部 |
| フタロシアニン・グリーン | 0.5部 |
| タルク | 20部 |

| | |
|-------------|-----|
| 配合成分 (a) 合計 | 85部 |
|-------------|-----|

配合成分 (b)

| | |
|------------------------|-----|
| エビコート1001 | 10部 |
| トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル | 5部 |

| | |
|-------------|-----|
| 配合成分 (b) 合計 | 15部 |
|-------------|-----|

対照用のインキ組成物として、上記の如き配合組成成分をテストロール (ロールミル) により混練してインキを調製した。

次いで、このインキを銅張積層板及び予めエッチングしてパターンを形成しておいたプリント配線板の全面にスクリーン印刷法により塗布し、テストピースを作製した。このさいのテストピース番号をそれぞれ比1-E, 比1-Sとする。

比較例 2

| | |
|-------------------------------------|------|
| 「XP-4200」〔日本合成化学工業(株)製ウレタンアクリレート樹脂〕 | 35部 |
| ネオペンチルグリコール | |
| ジアクリレート | 20部 |
| 2-ヒドロキシプロピル | |
| メタタリレート | 16部 |
| 「ダロキユア1173」 | 3.5部 |
| タルク | 35部 |
| フタロシアニン・グリーン | 0.5部 |
| 合計 | 100部 |

上記の如き配合組成に変更した以外は実施例4と同様にしてインキ調製及びテストピース作製を行なった。このさいのテストピースNo.を7-E, 7-Sとした。

比較例 1

| | |
|--|------|
| 「NKエステルEA-800」〔新中村化学(株)製ビスフエノールA型エポキシアクリレート樹脂〕 | 40部 |
| トリメチロールプロパントリアクリレート | 16部 |
| イソブチルメタクリレート | 20部 |
| 「ダロキユア1173」〔メルク社の光重合開始剤〕 | 3.5部 |
| 硫酸バリウム | 30部 |
| フタロシアニン・グリーン | 0.5部 |
| 合計 | 100部 |

対照用のインキ組成物として、上記の如き配合組成に変更した以外は、比較例1と同様にしてテストピースを作製した。このさいのテストピース番号をそれぞれ比2-E, 比2-Sとする。

比較例 3

| | |
|---|------|
| 「V-90」〔昭和高分子(株)製の常温で固形のビスフエノールA型エポキシアクリレート樹脂〕 | 50部 |
| ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート | 5部 |
| カルビトールアセテート | 40部 |
| ベンゾインイソプロピルエーテル | 35部 |
| フタロシアニン・グリーン | 0.5部 |
| 「AC-300」 | 1.0部 |
| 合計 | 100部 |

対照用のインキ組成物として、上記の如き配合組成成分をテストロール (ロールミル) により混練してインキを調製した。

次いで、このインキを銅張積層板及び予めエ

ツチングしてパターンを形成しておいたプリント配線板の全面にスクリーン印刷法により塗布し、しかるのち熱風循環式乾燥炉中において70℃で30分間乾燥させることによりテストピースを作製した。以下、このさいのテストピース番号をそれぞれ比3-E, 比3-Sとする。

比較例 4

| | |
|---|------|
| 「ZX-673」〔東都化成(株)製の 常温で固形のノボラック型エポキシア クリレート樹脂〕 | 35部 |
| 「ECN1280」〔チバガイギー社製 クレゾールノボラック型エポキシ樹脂〕 | 8部 |
| ジベンタエリスリトールヘキサアクリ レート | 6部 |
| カルビトール | 30部 |
| 2-エチルアントラキノン | 35部 |
| 「AC-300」 | 1.0部 |
| フタロシアニン・グリーン | 0.5部 |
| 2-エチル-4-メチルイミダゾール | 1.0部 |
| 硫酸バリウム | 15部 |

また、実施例4~7および比較例3~4で作製された各テストピースについては、指触乾燥性をみたのち、レジストフィルムを直接テストピースに密着させ、各照射時間毎の光硬化性と現像性を評価した。その結果も併せて第1表に示す。

(以下余白)

第1表

| 性能 | 実施例 | | | | | | 比較例 | | | | | |
|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 1-E | 2-E | 3-E | 4-E | 5-E | 6-E | 7-E | 比1-E | 比2-E | 比3-E | 比4-E | 比5-E |
| | 指触乾燥性 | 指触乾燥性 | 指触乾燥性 | 指触乾燥性 | 指触乾燥性 | 指触乾燥性 | 指触乾燥性 | 指触乾燥性 | 指触乾燥性 | 指触乾燥性 | 指触乾燥性 | 指触乾燥性 |
| 30秒 | △ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | × | × | △ | △ | ○ |
| 60秒 | △ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | × | × | △ | △ | ○ |
| 90秒 | △ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | × | × | △ | △ | ○ |
| 120秒 | △ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | × | × | △ | △ | ○ |
| 180秒 | △ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | × | × | △ | △ | ○ |
| 300秒 | △ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | × | × | △ | △ | ○ |
| 30秒 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | × | × | △ | △ | ○ |
| 60秒 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | × | × | △ | △ | ○ |
| 90秒 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | × | × | △ | △ | ○ |
| 120秒 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | × | × | △ | △ | ○ |
| 180秒 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | × | × | △ | △ | ○ |
| 紫外線照射時間 | 30秒 | 60秒 | 90秒 | 120秒 | 180秒 | 300秒 | 30秒 | 60秒 | 90秒 | 120秒 | 180秒 | 300秒 |
| 光硬化性 | △ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | × | × | △ | △ | ○ |
| 現像性 | △ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | × | × | △ | △ | ○ |

*) 現像液は、実施例の場合はエタナーナトリウム水溶液、比較例の場合はエタナーナトリウム水溶液である。

なお、上記第1表中の各性能の評価判定は下記のとおりである。

指触乾燥性…………… それぞれのテストピースを25℃、65%RHの恒温恒湿室に1時間放置させたのち、指で塗膜のタックを判定し、評価した。

◎…………… 全くタックが認められないもの

○…………… 僅かにタックが認められるもの

△…………… 顕著にタックが認められるもの

×…………… 指にインキが付着するもの

光硬化性…………… それぞれのテストピースに紫外線を照射し、次いで「希アルカリ水溶液」を現像液として用いてスプレー圧2気なる条件で1分間現像せしめたのちの塗膜の状態を目視判定した。

◎…………… 全く変化が認められないもの

○…………… 表面が僅かに変化しているもの

△…………… 表面が顕著に変化しているもの

×…………… 塗膜が脱落してしまうもの

現像性…………… それぞれのテストピースをスプレー圧2気で現像を行なったときの各時間毎の現像性を顕微鏡にて目視判定した。

◎…………… 細かい所まで完全に現像できたもの

○…………… 基板表面に薄く現像できない部分があるもの

△…………… 現像できていない部分があるもの

×…………… ほとんど現像されていないもの

試験例4 (塗膜特性)

前記実施例1～7及び比較例1～4で作製した銅張積層板にインキを塗布したテストピース1-E～7-E及び比1-E～比4-Eについて、露光及び現像を終えた後、エッチングマシン(東京化工機(株)製)で銅箔をエッチングしたときの耐エッチング性及び剥離性、その他の塗膜特性について測定した。その結果を第2表に示す。

第 2 表

| | | 条 件 | | 現像後の塗膜特性 | | | | |
|-------------|------|------------|-------------|----------|-----|--------|-----|---------|
| | | 紫外線照射時間(分) | *1) 現像時間(分) | 密着性 | 硬 度 | 耐エッチ液性 | | *2) 剥離性 |
| | | | | | | 塩化銅 | 塩化鉄 | |
| 実 施 例 | 1-E | 60 | 60 | ○ | H | ◎ | ◎ | ◎ |
| | 2-E | " | " | ○ | H | ◎ | ◎ | ○ |
| | 3-E | " | " | ○ | F | ◎ | ◎ | △ |
| | 4-E | 30 | 90 | ○ | 2H | ◎ | ◎ | △ |
| | 5-E | " | " | ○ | H | ◎ | ◎ | ○ |
| | 6-E | " | " | ○ | 2H | ◎ | ◎ | ○ |
| | 7-E | 90 | " | ○ | F | ○ | ○ | △ |
| 比 較 例 | 比1-E | 180 | 60 | × | F | △ | △ | △ |
| | 2-E | 120 | 90 | △ | HB | ○ | ○ | × |
| | 3-E | 120 | " | ○～△ | B | △ | △ | ○ |
| | 4-E | 180 | 120 | △ | F | ○ | ○ | △ |

*1) 現像液は実施例の場合弱アルカリ水溶液(1%炭酸ナトリウム水溶液)、比較例の場合はエターナIRを用いた。

*2) 剥離液は、実施例の場合強アルカリ水溶液(50℃の5%水酸化ナトリウム水溶液)、比較例の場合は塩化メチレンを用いた。

なお、上記第2表中の各性能の評価判定は下記のとおりである。

密着性…………… JIS D-0202の試験法に従って、それぞれのテストピースにゴバン目状にクロスカットを入れ、次いでセロファンテープによるピーリング試験後の剥れの状態を目視により判定した。

◎…………… 100/100で全く変化が認められないもの

○…………… 100/100で線の際が僅かに剥れたもの

△…………… 50/100～90/100

×…………… 0/100～50/100

鉛筆硬度…………… JIS K-5400の試験法に従って鉛筆硬度試験機を用いて荷重1kgを掛けたさいの皮膜にキズが付かない最つも高い硬度を以て表示した。使用した鉛筆は「三菱ハイユニ」(三菱鉛筆(株))

耐エッチ
ング液性

製品)である。

現像の終つたそれぞれのテスト
ピースをスプレー圧1.7 ㎏、液
温50℃の条件で35μmの銅箔
が完全にエッチングされるまで
の時間、エッチング液にさらし
たのちの塗膜の状態を目視判定
した。

- ◎…………… 全く変化が認められないもの
○…………… 塗膜の際が僅かに浮き上がったもの
△…………… 塗膜の際が剥れたもの
×…………… 塗膜全体が剥れたもの

剥離性…………… エッチングの終つたそれぞれのテ
ストピースの塗膜が完全に落ち去
るまでの時間測定をスプレー圧2
㎏、液温40℃の条件で行つた。

- ◎…………… 30秒以内に剥離したもの
○…………… 30～60秒で剥離したもの
△…………… 1～3分で剥離したもの
×…………… 3分以上剥離時間がかかつたもの

試験例5 (ソルダレジストとしての塗膜特性)

前記実施例1～7及び比較例1～4で作製し
たテストピース1S～7S及び比1-S～比4
-Sについて、露光、現像した後、さらに140
℃で60分間加熱を行ない、完全硬化後のソル
ダレジストとしての塗膜特性を測定した。その
結果を第3表に示す。

以下余白

第3表

| 条 件 | | 後 加 熱 後 の 塗 膜 特 性 | | | | | | | | | | |
|-------|------|-------------------|-----|----|--------|-------|-------|------|------|----------|----------------------|----------------------|
| | | 実 施 例 | 密着性 | 硬度 | はんだ耐熱性 | | | 耐溶剤性 | 耐金属性 | 絶縁抵抗 (Ω) | | |
| | | | | | 1サイクル | 3サイクル | 6サイクル | | | 常 態 | 暖房後 | |
| 実 施 例 | 1-S | 60 | 60 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | 4.2×10^{13} | 7.8×10^{12} |
| | 2-S | 70 | 70 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | 6.7×10^{13} | 5.6×10^{12} |
| | 3-S | 70 | 70 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | 6.3×10^{13} | 8.8×10^{12} |
| | 4-S | 30 | 90 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | 1.2×10^{14} | 2.7×10^{13} |
| | 5-S | 70 | 70 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | 8.9×10^{13} | 1.4×10^{13} |
| 例 | 6-S | 70 | 70 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | 1.1×10^{14} | 9.5×10^{12} |
| | 7-S | 90 | 70 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | 5.5×10^{13} | 4.6×10^{12} |
| 比 較 例 | 比1-S | 180 | 60 | △ | △ | ◎ | ◎ | ◎ | × | × | 2.3×10^{13} | 7.1×10^{11} |
| | 比2-S | 120 | 90 | ◎ | ◎ | ◎ | △ | ◎ | × | △ | 8.7×10^{12} | 5.6×10^{10} |
| | 比3-S | 70 | 120 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | × | △ | 4.9×10^{12} | 6.9×10^{10} |
| | 比4-S | 180 | 70 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | 4.2×10^{13} | 3.3×10^{12} |

なお、上記第3表中の各性能の評価判定は下
記のとおりである。但し、密着性及び硬度につ
いては第2表と同様である。

はんだ耐熱性…… JIS C-6481の試験法に従つて、

それぞれのテストピースを260℃のハンダ
浴に10秒間フロートさせるのを1サイクル
として、それぞれ1サイクル、3サイクル、
および6サイクル、ハンダフロートさせたの
ちの塗膜の“フクレ”と密着性とを総合的に
判定し評価した。

- ◎…………… 全く変化が認められないもの
○…………… ほんの僅か変化しているもの
△…………… 塗面の10%未満が剥れたもの
×…………… 塗膜が全面的に剥れたもの

耐溶剤性……それぞれのテストピースをメチル
エチルケトン中に、20℃で1時間浸漬させ
たのちの塗膜の状態と密着性とを総合的に判
定し評価した。

- ◎…………… 全く変化が認められないもの
○…………… ほんの僅か変化しているもの

△ …… 顕著に変化しているもの

× …… 塗膜が膨潤して脱落したもの

耐酸性 …… それぞれのテストピースを10重量%の塩酸水溶液中に、20℃で30分間浸漬させたのちの塗膜の状態と密着性とを総合的に判定し評価した。

◎ …… 全く変化が認められないもの

○ …… ほんの僅か変化しているもの

△ …… 顕著に変化しているもの

× …… 塗膜が膨潤して脱落したもの

耐金メッキ性 …… 「オートロネクスC I」〔米国セルレックス社製の金メッキ液〕を使用し、 $1A/dm^2$ なる電流密度で12分間に亘る金メッキを行つて $2\mu m$ なる厚みの金をそれぞれのテストピースにつけたのちの塗膜をセロファンテープによりピーリング試験を行ない、塗膜の剥れの程度を目視により判定した。

◎ …… 全く剥れないもの

○ …… ほんの僅か剥れたもの

△ …… 全体の10～50%が剥れたもの

ン寸法と比較した。その結果を第4表に示す。

第 4 表

| パターン 形成 方法 | 測定部 | 基板面 | 露光フィルムパターン幅 (μm) | | | | |
|----------------------------|-----------------|--------------------|-------------------------|-------|-------|-------|------|
| | | | 250 | 200 | 150 | 100 | 75 |
| 非 接 触 露 光 | 溝W _a | G-E ^{*1)} | 2036 | 1546 | 102 | 51.8 | - |
| | | Cu ^{*2)} | 2096 | 158.8 | 105.8 | 48 | - |
| | 山W _b | G-E | 291 | 2424 | 1924 | 151.8 | - |
| | | Cu | 2902 | 239.8 | 189.8 | 140.8 | - |
| 接 触 露 光 | 溝W _a | G-E | 256.1 | 2027 | 147.6 | 92.2 | 66.2 |
| | | Cu | 245.4 | 194.1 | 144.2 | 95.4 | 69.7 |
| | 山W _b | G-E | 247.4 | 196.6 | 153.5 | 108.2 | 83.4 |
| | | Cu | 254.3 | 203.3 | 152.8 | 104.3 | 82.2 |
| ス ク リ ー ン 刷 | 溝W _a | G-E | - | - | - | - | - |
| | | Cu | 91.7 | 37.4 | - | - | - |
| | 山W _b | G-E | - | - | - | - | - |
| | | Cu | 412.7 | 352.3 | - | - | - |

*1) G-E : ガラスエポキシ基板上で露光したパターン

*2) Cu : 銅箔上で露光したパターン

× …… 全面が剥れたもの

絶縁抵抗 …… JIS Z-3197 に従つて、それぞれのテストピースについて常態の絶縁性と、55℃、95%RH 下に500時間吸湿せしめたのちの絶縁性とを、タケダ理研(株)製の「TR-8601」を用いてDC500Vでの1分値として表示した。

試験例6 (解像度)

パターン形成方法の違いによる解像度について試験した。パターンの形成方法は、非接触露光(実施例2のテストピース2-S使用)、接触露光(実施例5のテストピース5-S使用)、及びスクリーン印刷(比較例1のテストピース比1-S使用)とし、非接触露光の場合の基板面と露光フィルム(マスク)とのギャップは500 μm に設定した。

解像度測定機としては工具顕微鏡(オリンパスSTM, 倍率150倍)を使用し、添附図面に示すような露光現像後の回路パターン(インキ)の山W_b及び溝W_aを測定し、マスクのパター

発明の効果

以上のように、本発明に係るレジストインキ組成物は、光硬化性、密着性、耐熱性、耐溶剤性、耐酸性、耐メッキ性等に優れると共に、希アルカリ水溶液で現像可能であるため、従来の液状レジストのように有機溶剤を使用することによる汚染の問題を生ずるといふような恐れはない。また、前記した各試験例からも明らかなように、本発明の希アルカリ水溶液で現像可能なインキ組成物は、エッチングレジストとして使用できるだけでなく、熱による後硬化工程を加えることにより、ソルダーレジストとしても硬化性、密着性、硬度、耐熱性、耐溶剤性、耐酸性、耐メッキ性、並びに電気特性共に著しく優れたものである。

4. 図面の簡単な説明

図面は露光現像後のテストピースの概略断面図を示す。

1…回路パターン(インキ)、2…基板(銅張積層板)。

昭和 61 年 7 月 9 日

特許庁長官殿

1. 事件の表示 特願昭 60 - 084987 号

2. 発明の名称

レジストインキ組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都板橋区南常盤台 2 丁目 9 番 11 号

名 称 太陽インキ製造株式会社

代 表 者 川 原 光 雄

4. 代 理 人

〒105

住 所 東京都港区虎ノ門一丁目 5 番 16 号 晩翠ビル

氏 名 弁理士 (7146) 米 原 正 章

電話 東京 (03) 504-1075~7 番



5. 補正命令の日付

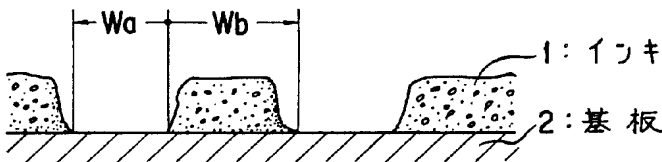
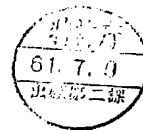
自 発 補 正

6. 補正の対象

明 細 書

7. 補正の内容

別紙のとおり



明 細 書

1. 発明の名称

レジストインキ組成物

2. 特許請求の範囲

1. (A) ノボラック型エポキシ化合物と不飽和モノカルボン酸との反応物と、飽和又は不飽和多塩基酸無水物とを反応せしめて得られる活性エネルギー線硬化性樹脂、
 (B) 光重合開始剤、及び
 (C) 希釈剤

を含んでなる希アルカリ溶液により現像可能な光硬化性の液状レジストインキ組成物。

2 前記活性エネルギー線硬化性樹脂が、ノボラック型エポキシ化合物と不飽和モノカルボン酸との反応物の有する水酸基 1 個当り 0.15 モル以上の飽和又は不飽和多塩基酸無水物を反応せしめたものである特許請求の範囲第 1 項に記載の組成物。

3 前記活性エネルギー線硬化性樹脂が、45 ~ 160 重量部 KOH/8 の酸価を有するものである特

許請求の範囲第 1 項に記載の組成物。

4 前記光重合開始剤を、前記活性エネルギー線硬化性樹脂 100 重量部に対して 0.2 ~ 30 重量部の割合で用いる特許請求の範囲第 1 項に記載の組成物。

5 前記希釈剤が光重合性モノマー又は有機溶剤であり、単独又は併用で前記活性エネルギー線硬化性樹脂 100 重量部に対して 30 ~ 300 重量部の割合で用いる特許請求の範囲第 1 項に記載の組成物。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、新規にして有用なレジストインキ組成物に関し、さらに詳しくは、ノボラック樹脂骨核を有する特定の活性エネルギー線硬化性樹脂と光重合開始剤と希釈剤とを必須成分として含有してなる、光硬化性及び耐熱性、耐溶剤性、耐酸性等に優れた、特に民生用プリント配線基板乃至は産業用プリント配線基板などの製造に適したアルカリ水溶液で現像可能な液状レジ

ストインキ組成物に関する。

従来の技術

従来より、民生用及び産業用の各種プリント配線基板のレジストパターン形成法には、スクリーン印刷法が多く用いられてきたが、スクリーン印刷法は本質的に解像度が低く、比較的高粘度のスクリーン印刷用インキを用いてスクリーン印刷を行なった場合はカスレ、網目あるいはピンホールなどの現象が発生し、また比較的低粘度のスクリーン印刷用インキを用いて印刷を行なった場合、印刷時のブリード、にじみ、あるいはダレといった現象が発生し、これがために最近のプリント配線板の高密度化に対応しきれなくなっている。

こうした問題点を解決するために、ドライフィルム型のフォトレジストや、液状の現像可能なレジストインキが開発されている。ドライフィルム型フォトレジストとしては、例えば特開昭 57-55914号公報にウレタンジ(メタ)アクリレートと特定範囲のガラス転移温度を有する線

像液として使用しているため、大気汚染の問題があり、また溶剤が高価なうえ、耐溶剤性、耐酸性にも不安な点がある。また、現像液として有機溶剤を使用せずにアルカリ水溶液を用いる方法は特開昭 57-164595号公報に開示されているが、これに開示されているプリント回路板の製造法は、回路板ブランクへ液状ポリマーを塗布した後、乾燥して造膜する通常の方法と異なり、乾燥せず液状のままレジストパターンに従って露光硬化させ未硬化の液状ポリマーを除去するという特殊の方法である。従つて、多数の反応性モノマーを含む液状プレポリマーを使用するため、耐酸性、耐薬品性等の特性が通常の造膜法によるものに比べて劣り、また乾燥造膜しないため被覆された液状ポリマー表面とレジストパターンフィルムとの間隔をあける必要があり、その分だけ解像度が悪くなり、また特殊の装置を装備するため高価になるなどの難点がある。

従つて、本発明の目的は、上記のような欠点

状高分子化合物と増感剤とを含有してなるドライフィルム用の感光性樹脂組成物が開示されている。しかしながら、一般的な、ドライフィルム型のフォトレジストの場合、熱圧着の際に気泡を生じ易く、耐熱性や密着性にも不安があり、また高価格であるなどの問題がある。一方、液状の現像可能なレジストインキとしては、英国特許出願公開 GB-2032939A号に、ポリエポキシドとエチレン性不飽和カルボン酸の固形もしくは半固形反応生成物と、不活性無機充填材と、光重合開始剤と、揮発性有機溶剤とを含有する光重合性塗装用組成物が開示され、また特開昭 58-62636号公報には、カーテン塗装法に適するように、硬化剤と混合された感光性エポキシ樹脂の溶液に微粒状充填材が分散された 200 ~ 700 mPa \cdot s の粘度を有する塗装用組成物が開示されている。

発明が解決しようとする問題点

上記特許文献に開示されあるいは現在市販されている液状レジストインキは、有機溶剤を現

のない液状のレジストインキ組成物、すなわち光硬化性、密着性、硬度、耐溶剤性、耐酸性等に優れた希アルカリ水溶液で現像可能な液状レジストインキ組成物を提供することにある。本発明は、特に、上記のような優れた特性の他、電気特性、耐熱性、耐メッキ性などの諸性能をもつた硬化塗膜が得られることにより、特に民生用プリント配線基板や産業用プリント配線基板などの製造に適した希アルカリ水溶液で現像可能な液状レジストインキ組成物を提供することを目的とするものである。

問題点を解決するための手段及び作用

本発明に係る液状レジストインキ組成物は、
(A) ノボラック型エポキシ化合物と不飽和モノカルボン酸との反応物と、飽和又は不飽和多塩基酸無水物とを反応せしめて得られる活性エネルギー線硬化性樹脂、(B) 光重合開始剤及び(C) 希釈剤を必須成分として含んでなることを特徴とするものである。

このようなノボラック樹脂類をバックボーン・

ポリマーとする特定の活性エネルギー線硬化性樹脂と、光重合開始剤と、希釈剤とを必須成分として含有する液状レジストインキ組成物を、例えばプリント配線板用基板上にスクリーン印刷法、ロールコーター法、あるいはカーテンコーター法などにより塗布し、活性エネルギー線を照射し、必要部分を硬化後、希アルカリ水溶液で未露光部を溶かしさることにより、目的とするレジスト皮膜を形成せしめることができる。

発明の態様

上記活性エネルギー線硬化性樹脂(4)は、後述する如きノボラック型エポキシ化合物と不飽和モノカルボン酸との反応物と、無水フタル酸などの二塩基性酸無水物あるいは無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸などの芳香族多価カルボン酸無水物類とを反応せしめることによつて得られる。この場合、上記ノボラック型エポキシ化合物と不飽和モノカルボン酸との反応物の有する水酸基1個当り0.15モル以上の上記酸無水物を反応せしめた樹脂が適している。

としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、桂皮酸などがあるが、特にアクリル酸が好ましい。

また、前記した酸無水物類としては、代表的なものとして無水マレイン酸、無水コハク酸、無水イタコン酸、無水フタル酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、無水エンドメチレンテトラヒドロフタル酸、無水メチルエンドメチレンテトラヒドロフタル酸、無水クロレンド酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸などの二塩基性酸無水物；無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物などの芳香族多価カルボン酸無水物；その他これに付随する例えば5-(2,5-ジオキソテトラヒドロフリル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸無水物のような多価カルボン酸無水物誘導体などが使用できる。

次に、前記した光重合開始剤(4)の代表的なもの

このようにして得られる樹脂(4)の酸価の好適な範囲は、45~160 mgKOH/g 、好ましくは50~140 mgKOH/g である。酸価が45より小さい場合にはアルカリ溶解性が悪くなり、逆に160より極端に大きすぎると、硬化膜の耐アルカリ性、電気特性等のレジストとしての特性を下げる要因となるので、いずれも好ましくない。

また、活性エネルギー線硬化性樹脂(4)の一分子中のエチレン性不飽和結合の存在数が少ない場合には、光硬化性が遅いため、ノボラック型エポキシ化合物を原料とすることが望ましいが、インキの粘度を下げる目的でビスフェノールA型エポキシ化合物の使用もできる。

ノボラック型エポキシ化合物の代表的なものとしては、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂などがあり、常法により、それぞれのノボラック樹脂にエピクロルヒドリンを反応せしめて得られるような化合物を用いることができる。

他方、不飽和モノカルボン酸の代表的なもの

のとしては、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテルなどのベンゾインとそのアルキルエーテル類；アセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2,2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1,1-ジクロロアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフオリノープロパン-1-オンなどのアセトフェノン類；2-メチルアントラキノ、2-エチルアントラキノ、2-ターシャリーブチルアントラキノ、1-クロロアントラキノ、2-アミルアントラキノなどのアントラキノ類；2,4-ジメチルチオキサント、2,4-ジエチルチオキサント、2-クロロチオキサント、2,4-ジイソプロピルチオキサントなどのチオキサント類、アセトフェノンジメチルケタール、ベンジルジメチルケタールなどのケタール類；ベンゾフェノ

ンなどのベンゾフェノン類又はキサントン類などがあるが、かかる光重合開始剤(B)は安息香酸系又は第三級アミン系など公知慣用の光重合促進剤の1種あるいは2種以上と組み合わせて用いることができる。上記のような光重合開始剤(B)の使用量の好適な範囲は、前記活性エネルギー線硬化性樹脂(4) 100重量部に対して0.2~30重量部、好ましくは2~20重量部となる割合である。

さらに、前記した希釈剤(C)としては光重合性モノマー及び/又は有機溶剤が使用できる。光重合性モノマーの代表的なものとしては、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、*N*-ビニルピロリドン、アクリロイルモルフオリン、メトキシテトラエチレングリコールアクリレート、メトキシポリエチレングリコールアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、*N*, *N*-ジメチルアクリルアミド、*N*-メチロールアクリルアミド、*N*, *N*-ジメチルアミノプロピルア

ルヘキサアクリレート、イソボルネオリルアクリレート、シクロペンタジエン モノ-あるいはジ-アクリレート又は上記アクリレートに対応する各メタクリレート類、多塩基酸とヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートとのモノ-、ジ-、トリ-又はそれ以上のポリエステルなどの非水溶性モノマー(C-2)がある。

一方、有機溶剤(C-3)としては、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、セロソルブ、ブチルセロソルブなどのセロソルブ類、カルピトール、ブチルカルピトールなどのカルピトール類、酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、カルピトールアセテート、ブチルカルピトールアセテートなどの酢酸エステル類などがある。

上記のような希釈剤(C)は、単独でまたは2種以上の混合物として用いられる。そして、その使用量の好適な範囲は、前記活性エネルギー線

硬化性樹脂(4) 100重量部に対して30~300重量部、好ましくは50~200重量部となる割合である。

ここに於いて、水溶性モノマー(C-1)及び非水溶性モノマー(C-2)の使用目的は、前記活性エネルギー線硬化性樹脂を希釈せしめ、塗布しやすい状態にするとともに、光重合性を与えるもので、水溶性モノマー(C-1)の配合比率が多い場合、アルカリ水溶液への溶解性は良好となるが、極端に多用すると完全硬化したレジスト材に耐水性が無くなるため、非水溶性モノマー(C-2)の併用が有効な手段となる。また、非水溶性モノマー(C-2)の併用量も、あまり多くするとアルカリ水溶液に難溶となるので、好ましくは前記活性エネルギー線硬化性樹脂(4)の100重量%以下が望ましく、中でも親水性モノマーの多用が後の特性も落さず有効である。

また、有機溶剤(C-3)の使用目的は、前記活性エネルギー線硬化性樹脂(4)を溶解し希釈

せしめ、それによつて液状として塗布し、次いで乾燥させることにより造膜せしめるためである。

かくして得られる本発明の光硬化性の液状レジストインキ組成物には、さらに必要に応じて硫酸バリウム、酸化珪素、タルク、クレー、炭酸カルシウムなどの公知慣用の充填剤、フタロシアニン・ブルー、フタロシアニン・グリーン、酸化チタン、カーボンブラックなどの公知慣用の着色用顔料、消泡剤、密着性付与剤またはレベリング剤などの各種添加剤類、あるいはハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、ピロガロール、ターシャリブチルカテコール、フェノチアジンなどの公知慣用の重合禁止剤類を加えてもよい。

このようなノボラック樹脂類をバックボーンポリマーとする特定の活性エネルギー線硬化性樹脂と、光重合開始剤と、希釈剤とを必須成分として含有する液状レジストインキ組成物を、例えばプリント配線板用基板上にスクリーン印

樹脂などの一分子中に 2 個以上のエポキシ基を含有するエポキシ化合物からなる熱硬化性成分、あるいはさらにこれに反応促進のためのアミン化合物類、イミダゾール化合物類、カルボン酸類、フェノール類、第四級アンモニウム塩類またはメチロール基含有化合物類などの公知のエポキシ硬化促進剤を少量併用して、塗膜を後加熱することにより、光硬化成分の重合促進ならびに共重合を通して、得られるレジスト被膜の耐熱性、耐溶剤性、耐酸性、耐メツキ性、密着性、電気特性および硬度などの諸特性を向上せしめることができ、特にソルダレジストとして有用である。上記のような熱硬化性成分は、予め前記光硬化性樹脂組成物に混合してもよいが、回路板ブランクへの塗布前に増粘し易いので、使用に際して両者を混合して用いるのが望ましい。また、前記した充填剤、着色顔料等を上記熱硬化性成分の有機溶剤溶液に混合することもできる。上記熱硬化性成分の配合量は、前記光硬化性樹脂組成物 100 重量部に対して 10～150

刷法、ロールコーター法、あるいはカーテンコーター法などにより全面に塗布し、活性エネルギー線を照射し、必要部分を硬化後、希アルカリ水溶液で未露光部を溶かしさることにより、目的とするレジスト皮膜を形成せしめることができる。

本発明の他の態様によれば、前記した (4) 活性エネルギー線硬化性樹脂、(5) 光重合開始剤及び (6) 希釈剤、さらに必要に応じて充填剤、着色顔料、消泡剤、レベリング剤、密着性付与剤、レベリング剤又は重合禁止剤を含んでなる光硬化性樹脂組成物に組合わせて、熱硬化性成分を含有せしめることにより、希アルカリ水溶液により現像可能な光硬化性、加熱硬化性の液状レジストインキ組成物が得られる。すなわち、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂、ビスフェノール S 型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、N-グリシジル型エポキシ樹脂または脂環式エポキシ

重量部好ましくは 30～50 重量部である。また、エポキシ硬化促進剤は熱硬化性成分（エポキシ化合物）100 重量部に対して 1～20 重量部の割合で使用する。

本発明組成物を硬化させるための照射光源としては、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、キセノンランプまたはメタルハライドランプなどが適当である。その他、レーザー光線なども露光用活性エネルギー線として利用できる。

実施例

以下に実施例及び比較例を示して本発明を具体的に説明する。なお、部及び多とあるのは、特に断りのない限り全て重量基準である。

実施例 1

エポキシ当量が 217 で、かつ一分子中に平均して 7 個のフェノール核残基と、さらにエポキシ基とを併せ有するクレゾールノボラック型エポキシ樹脂の 1 当量とアクリル酸の 1.05 当量とを反応させて得られる反応物に、無水テトラヒ

ドロフタル酸の 0.67 当量をフェノキシエチルアクリレートを溶媒として常法により反応せしめた。このものはフェノキシエチルアクリレートを 35 重量部含んだ粘稠な液体であり、混合物として 63.4 mg KOH/g の酸価を示した。以下、これを樹脂 (A-1) と略記する。

配合成分 (a)

| | |
|---------------------------|------|
| 樹脂 (A-1) | 40部 |
| 2-ヒドロキシエチルアクリレート | 15部 |
| ベンジルジエチルケタール | 25部 |
| 1-ベンジル-2-メチルイミダゾール | 1.0部 |
| 「モダフロー」(米国モンサント社製のレベリング剤) | 1.0部 |
| 硫酸バリウム | 25部 |
| フタロシアニン・グリーン | 0.5部 |

配合成分 (a) 合計 85部

配合成分 (b)

トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル 15部

上記配合成分 (a) をテストロール (ロールミル) により混練してインキを調製した。次いで、この配合成分 (a) からなるインキと上記配合成分 (b)

炭酸カルシウム 24部

配合成分 (a) 合計 85部

配合成分 (b)

| | |
|----------------------------|----|
| エビコート 828 (シエル・オイル製エポキシ樹脂) | 7部 |
| グリセリンジグリシジルエーテル | 8部 |

配合成分 (b) 合計 15部

上記の如き配合組成に変更した以外は実施例 1 と同様にしてテストピースを作製し、試料 No. を 2-E, 2-S とした。

実施例 3

エポキシ当量が 178 で、かつ一分子中に平均して 3.6 個のフェノール核残基と、さらにエポキシ基とを併せ持つたフェノールノボラック型エポキシ樹脂の 1 当量と、アクリル酸の 0.95 当量とを反応させて得られる反応物に、無水ヘキサヒドロフタル酸の 0.78 当量をジエチレングリコールジアクリレートを溶媒として常法により反応せしめた。このものはジエチレングリコールジアクリレートを 35 重量部含んだ粘稠な液体で混合物として 72.8 mg KOH/g の酸価を示した。

を混合した後、この混合物を、銅箔 $35 \mu\text{m}$ のガラスエポキシ基材の銅張積層板及びこれを予めエッチングしてパターンを形成しておいたプリント配線基板の全面にカーテンコーター (樋山製作所製) により塗布し、テストピースを作製した。

以下、銅張積層板に塗布したテストピースの試料 No. を 1-E、上記プリント配線基板に塗布したテストピースの試料 No. を 1-S と略記する。

実施例 2

配合成分 (a)

| | |
|-------------------------------|------|
| 樹脂 (A-1) | 30部 |
| N-ビニルピロリドン | 15部 |
| トリメチロールプロパントリアクリレート | 10部 |
| 2-エチルアントラキノン | 20部 |
| 2,4-ジエチルチオキサントン | 1.5部 |
| 2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール | 1.0部 |
| フタロシアニン・グリーン | 0.5部 |
| 「モダフロー」 | 1.0部 |

以下、これを樹脂 (A-2) と略記する。

配合成分 (a)

| | |
|-------------------------|------|
| 樹脂 (A-2) | 40部 |
| 2-ヒドロキシプロピルアクリレート | 10部 |
| ペンタエリスリトールトリアクリレート | 10部 |
| 2-エチルアントラキノン | 20部 |
| 2-ジメチルアミノエチルベンゾエート | 1.5部 |
| 「AC-300」[共栄社油脂(株)製の消泡剤] | 1.0部 |
| フタロシアニン・グリーン | 0.5部 |
| タルク | 20部 |

配合成分 (a) 合計 85部

配合成分 (b)

エビコート 828 15部

上記配合成分 (a) をテストロール (ロールミル) により混練してインキを調製した。次いで (a) 成分と (b) 成分を混合した後、この混合物を銅張積層板及び予めエッチングしてパターンを形成しておいたプリント配線基板の全面にスクリーン印刷法により塗布し、テストピースを作製し、試料 No. 3-E 及び 3-S とした。

実施例 4

エポキシ当量が217で、かつ一分子中に平均して7個のフェノール核残基と、さらにエポキシ基とを併せ有するクレゾール型エポキシ樹脂の1当量と、アクリル酸の1.05当量とを反応させて得られる反応物に、無水テトラヒドロフタル酸0.95当量を常法により反応せしめ、セロソルブアセテートで希釈せしめて不揮発分を70%とした。これを樹脂(A-3)と略記する。

配合成分 (a)

| | |
|--------------------------------|------|
| 樹脂(A-3) | 50部 |
| トリメチロールプロパントリアクリレート | 4部 |
| ペンタエリスリトールトリアクリレート | 4部 |
| 2-エチルアントラキノ | 3部 |
| 2-ジメチルアミノエチルベンゾエート | 2部 |
| 2-フェニル-4-ベンジル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール | 0.5部 |
| 「AC-300」 | 1.0部 |
| フタロシアニン・グリーン | 0.5部 |
| 炭酸カルシウム | 1.0部 |
| 配合成分(a)合計 | 75部 |

る。

実施例 5

配合成分 (a)

| | |
|-------------------------------------|------|
| 樹脂(A-3) | 50部 |
| 「アロニクスM-5400」〔東亜合成化学工業(株)製アクリルモノマー〕 | 3部 |
| テトラメチロールメタンテトラアクリレート | 2.5部 |
| ベンゾインイソプロピルエーテル | 3部 |
| 1-ベンジル-2-メチルイミダゾール | 1.0部 |
| 「AC-300」 | 1.0部 |
| フタロシアニン・グリーン | 0.5部 |
| タルク | 9部 |
| 配合成分(a)合計 | 70部 |

配合成分 (b)

| | |
|-----------------|-----|
| エビコート1001 | 15部 |
| グリセリンジグリシジルエーテル | 5部 |
| ブチルセロソルブ | 6部 |
| タルク | 4部 |
| 配合成分(b)合計 | 30部 |

上記の如き配合組成に変更した以外は実施例

配合成分 (b)

| | |
|---|-----|
| 「エビロンEXA-1514」〔大日本インキ化学工業(株)製ビスフェノールS型エポキシ樹脂〕 | 10部 |
| トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル | 4部 |
| セロソルブアセテート | 6部 |
| 炭酸カルシウム | 5部 |

配合成分(b)合計

25部

上記各成分(a)、成分(b)それぞれ別々にテストロール(ロールミル)により混練してインキを調製した。

次いで成分(a)と成分(b)を混練した後、これを銅張積層板及び予めエッチングしてパターンを形成しておいたプリント配線基板の全面にスクリーン印刷法により塗布し、しかるのち熱風循環式乾燥炉中において70℃で30分間乾燥させることによりテストピースを作製した。ここにおいて、銅張積層板にインキを塗布したテストピースを4-E、予めエッチングしてパターンを形成しておいたプリント配線基板にインキを塗布したテストピースを4-Sと以下略記す

4と同様にしてインキ調製及びテストピースを作製した。このさいのテストピースNo.を5-E, 5-Sとした。

実施例 6

配合成分 (a)

| | |
|--------------------------------|------|
| 樹脂(A-3) | 45部 |
| 「M-310」〔東亜合成化学工業(株)製アクリルモノマー〕 | 3部 |
| 「M-5400」〔東亜合成化学工業(株)製アクリルモノマー〕 | 3部 |
| ベンゾインイソプロピルエーテル | 3部 |
| 2-ジメチルアミノエチルベンゾエート | 1.5部 |
| 2-フェニルイミダゾール | 1.0部 |
| 「AC-300」 | 1.0部 |
| フタロシアニン・グリーン | 0.5部 |
| セロソルブアセテート | 7部 |
| 硫酸バリウム | 15部 |

配合成分(a)合計

80部

配合成分 (b)

| | |
|------------------------|-----|
| エビコート828 | 10部 |
| トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル | 4部 |
| 硫酸バリウム | 6部 |

配合成分(b)合計

20部

上記の如き配合組成に変更した以外は、実施例4と同様にしてインキ調製及びテストピースを作製した。このさいのテストピースNo.を6-E, 6-Sとした。

実施例 7

| 配合成分 (a) | |
|-------------------|------|
| 樹脂 (A-3) | 50部 |
| セロソルブアセテート | 10部 |
| ベンジルジエチルケタール | 30部 |
| 2-エチル-4-メチルイミダゾール | 0.5部 |
| 「AC-300」 | 1.0部 |
| フタロシアニン・グリーン | 0.5部 |
| タルク | 20部 |

配合成分(a)合計 85部

| 配合成分 (b) | |
|------------------------|-----|
| エビコート 1001 | 10部 |
| トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル | 5部 |

配合成分(b)合計 15部

上記の如き配合組成に変更した以外は実施例4と同様にしてインキ調製及びテストピース作

「NKエステルEA-800」〔新中村化学(株)製
ビスフェノールA型エポキシアクリレート樹脂〕 40部

トリメチロールプロパントリアクリレート 16部

イソブチルメタクリレート 20部

「ダロキユア1173」〔メルク社の光重合開始剤〕 3.5部

硫酸バリウム 20部

フタロシアニン・グリーン 0.5部

合 計 100部

対照用のインキ組成物として、上記の如き配合組成成分をテストロール(ロールミル)により混練してインキを調製した。

次いで、このインキを銅張積層板及び予めエッチングしてパターンを形成しておいたプリント配線板の全面にスクリーン印刷法により塗布し、テストピースを作製した。このさいのテストピース番号をそれぞれ比1-E, 比1-Sとする。

比較例 2

「XP-4200」〔日本合成化学工業(株)製
ウレタンアクリレート樹脂〕 35部

ネオペンチルグリコールジアクリレート 20部

製を行なつた。このさいのテストピースNo.を7-E, 7-Sとした。

実施例 8

| | |
|---------------------|------|
| 樹脂 (A-3) | 50部 |
| トリメチロールプロパントリアクリレート | 5部 |
| ベンジルジエチルケタール | 3部 |
| 「AC-300」 | 1.5部 |
| フタロシアニン・グリーン | 0.5部 |
| セロソルブアセテート | 20部 |
| タルク | 20部 |

合 計 100部

上記配合成分をテストロール(ロールミル)により混練してインキを調製した。次いで、この混合物を銅張積層板の全面にスクリーン印刷法により塗布し、しかる後、熱風循環式乾燥炉中において70℃で30分間乾燥させることによりテストピースを作製した。このさいのテストピースNo.を8-Eとした。

比較例 1

2-ヒドロキシプロピルメタクリレート 16部

「ダロキユア1173」 3.5部

タルク 25部

フタロシアニン・グリーン 0.5部

合 計 100部

対照用のインキ組成物として、上記の如き配合組成に変更した以外は、比較例1と同様にしてテストピースを作製した。このさいのテストピース番号をそれぞれ比2-E, 比2-Sとする。

比較例 3

「V-90」〔昭和高分子(株)製の常温で固形のビスフェノールA型エポキシアクリレート樹脂〕 50部

ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート 5部

カルビトールアセテート 40部

ベンゾインイソプロピルエーテル 35部

フタロシアニン・グリーン 0.5部

「AC-300」 1.0部

合 計 100部

対照用のインキ組成物として、上記の如き配

合組成分をテストロール（ロールミル）により混練してインキを調製した。

次いで、このインキを銅張積層板及び予めエツチングしてパターンを形成しておいたプリント配線板の全面にスクリーン印刷法により塗布し、しかるのち熱風循環式乾燥炉中において70℃で30分間乾燥させることによりテストピースを作製した。以下、このさいのテストピース番号をそれぞれ比3-E、比3-Sとする。

比較例 4

| | |
|---|------|
| 「ZX-673」〔東都化成(株)製の常温で固形の ノボラック型エポキシアクリレート樹脂〕 | 3.5部 |
| 「ECN 1280」〔チバガイギー社製 クレゾールノボラック型エポキシ樹脂〕 | 8部 |
| ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート | 6部 |
| カルピトール | 3.0部 |
| 2-エチルアントラキノン | 3.5部 |
| 「AC-300」 | 1.0部 |
| フタロシアニン・グリーン | 0.5部 |
| 2-エチル-4-メチルイミダゾール | 1.0部 |
| 硫酸バリウム | 1.5部 |

ナ I R」〔旭化成工業(株)製の変性 I, I, I-トリクロロエタン〕を用いた結果である。

また、実施例 4～8 および比較例 3～4 で作製された各テストピースについては、指触乾燥性をみたのち、レジストフィルムを直接テストピースに密着させ、各照射時間毎の光硬化性と現像性を評価した。その結果も併せて第 1 表に示す。

(以下余自)

| | |
|-----|------|
| 合 計 | 100部 |
|-----|------|

上記の如き配合組成に変更した以外は比較例 3 と同様にしてテストピースを作製した。このさいのテストピース番号をそれぞれ比 4 - E, 比 4 - S とする。

試驗例 1 ~ 3 (光硬化性、現像性、指触乾燥性)

上記実施例 1 ~ 8 及び比較例 1 ~ 4 で作製した各テストピース 1 - E ~ 8 - E 及び比 1 - E ~ 比 4 - E の上に、ガラスに密着させたレジストパターンフィルムを 0.5 mm のスペーサを介して置くことにより、非接触の状態に保ち、照度が 10 mW/cm² になる平行露光装置 (HMP-590 型、(株)オーク製作所製) による各照射時間毎の光硬化性と、この露光硬化後に 1% 炭酸ナトリウム水溶液を現像液として用いて現像した際の現像性を測定した。その結果を第 1 表にまとめて示す。

ただし、比較例についてはアルカリ水溶液による現像が不可能なため、現像液として「エター

[illegible]

(*) 現象液は、実施例の場合には 1%炭酸ナトリウム水溶液、比較例の場合にはエタナーナ IR (変性 1, 1, 1-トリクロロエタン) である。

なお、上記第1表中の各性能の評価判定は下記のとおりである。

指触乾燥性…………… それぞれのテストピースを25℃、65%RHの恒温恒湿室に1時間放置させたのち、指で塗膜のタックを判定し、評価した。

◎…………… 全くタックが認められないもの

○…………… 僅かにタックが認められるもの

△…………… 顕著にタックが認められるもの

×…………… 指にインキが付着するもの

光硬化性…………… それぞれのテストピースに紫外線を照射し、次いで「希アルカリ水溶液」を現像液として用いてスプレー圧2kg/cmなる条件で1分間現像せしめたのちの塗膜の状態を目視判定した。

◎…………… 全く変化が認められないもの

○…………… 表面が僅かに変化しているもの

△…………… 表面が顕著に変化しているもの

×…………… 塗膜が脱落してしまうもの

現像性…………… それぞれのテストピースをスプレー圧2kg/cmで現像を行なったときの各時間毎の現像性を顕微鏡にて目視判定した。

◎…………… 細かいところまで完全に現像できたもの

○…………… 基板表面に薄く現像できない部分があるもの

△…………… 現像できていない部分があるもの

×…………… ほとんど現像されていないもの

試験例4(塗膜特性)

前記実施例1～8及び比較例1～4で作製した銅張積層板にインキを塗布したテストピース1-E～8-E及び比1-E～比4-Eについて、露光及び現像を終えた後、エッチングマシン(東京化工機(株)製)で銅箔をエッチングしたときの耐エッチング性及び剥離性、その他の塗膜特性について測定した。その結果を第2表に示す。

第 2 表

| | | 条 件 | | 現 像 後 の 塗 膜 特 性 | | | | |
|-------------|------|------------|-------------|-----------------|-----|--------|-----|---------|
| | | 紫外線照射時間(秒) | *1) 現像時間(秒) | 密着性 | 硬 度 | 耐エッチ液性 | | *2) 剥離性 |
| | | | | | | 塩化銅 | 塩化鉄 | |
| 実 施 例 | 1-E | 60 | 60 | ○ | H | ◎ | ◎ | ◎ |
| | 2-E | " | " | ○ | H | ◎ | ◎ | ○ |
| | 3-E | " | " | ○ | F | ◎ | ◎ | △ |
| | 4-E | 30 | 90 | ○ | 2H | ◎ | ◎ | △ |
| | 5-E | " | " | ○ | H | ◎ | ◎ | ○ |
| | 6-E | " | " | ○ | 2H | ◎ | ◎ | ○ |
| | 7-E | 90 | " | ○ | F | ○ | ○ | △ |
| | 8-E | 30 | 30 | ○ | 2H | ◎ | ◎ | ○ |
| 比 較 例 | 比1-E | 180 | 60 | × | F | △ | △ | △ |
| | 2-E | 120 | 90 | △ | H B | ○ | ○ | × |
| | 3-E | 120 | " | ○～△ | B | △ | △ | ○ |
| | 4-E | 180 | 120 | △ | F | ○ | ○ | △ |

*1) 現像液は実施例の場合弱アルカリ水溶液(1%炭酸ナトリウム水溶液)、比較例の場合はエターナIRを用いた。

*2) 剥離液は、実施例の場合強アルカリ水溶液(50℃の5%水酸化ナトリウム水溶液)、比較例の場合は塩化メチレンを用いた。

なお、上記第2表中の各性能の評価判定は下記のとおりである。

密着性…………… JIS D-0202の試験法に従って、それぞれのテストピースにゴバン目状にクロスカットを入れ、次いでセロファンテープによるピーリング試験後の剥れの状態を目視により判定した。

◎…………… 100/100で全く変化が認められないもの

○…………… 100/100で線の際が僅かに剥れたものの

△…………… 50/100～90/100

×…………… 0/100～50/100

鉛筆硬度…………… JIS K-5400の試験法に従つ

て鉛筆硬度試験機を用いて荷重1kgを掛けたさいの皮膜にキズが付かない最つとも高い硬度を以つて表示した。使用した鉛筆は「三菱ハイユニ」「三菱鉛筆

(株)製品]である。

耐エッチング液性 現像の終つたそれぞれのテストピースをスプレー圧 1.7 kg/cm^2 、液温 50°C の条件で $35 \mu\text{m}$ の銅箔が完全にエッチングされるまでの時間、エッチング液にさらしたのちの塗膜の状態を目視判定した。

◎ …… 全く変化が認められないもの
○ …… 塗膜の際が僅かに浮き上がったもの
△ …… 塗膜の際が剥れたもの
× …… 塗膜全体が剥れたもの

剝離性……………エッチングの終つたそれぞれのテストピースの塗膜が完全に落ち去るまでの時間測定をスプレー圧 2 kg/cm²、液温 40℃の条件で行つた。

◎ …… 30 秒以内に剝離したもの
○ …… 30～60 秒で剝離したもの
△ …… 1～3 分で剝離したもの
× …… 3 分以上剝離時間がかかったもの

試験例 5 (ソルダレジストとしての塗膜特性)

前記実施例 1～7 及び比較例 1～4 で作製したテストピース 1 S～7 S 及び比 1-S～比 4-S について、露光、現像した後、さらに 140℃で 60 分間加熱を行ない、完全硬化後のソルタレジストとしての塗膜特性を測定した。その結果を第 3 表に示す。

(以下余白)

表 3

| | | 条 件 | | 後 加 熱 後 の 変 異 特 性 | | | | | | | | | | |
|-------|------|-----|-----|-------------------|----------|-----|----|-------------|-------|-------|------|--------|----------------------|----------------------|
| | | | | 紫外線照射時間 (分) | 現像時間 (分) | 密着性 | 硬度 | は ん だ 耐 熱 性 | | | 耐溶剤性 | 耐金メッキ性 | 絶 縁 強 抗 力 | |
| | | | | | | | | 1サイクル | 3サイクル | 6サイクル | | | 常 態 | 曝 露 後 |
| 実 施 例 | 1-S | 60 | 60 | ◎ | 5H | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | 4.2×10 ¹³ | 7.8×10 ¹² |
| | 2-S | " | " | ◎ | 6H | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | 6.7×10 ¹³ | 5.6×10 ¹² |
| | 3-S | " | " | ◎ | 4H | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | 6.3×10 ¹³ | 8.8×10 ¹² |
| | 4-S | 30 | 90 | ◎ | 7H | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | 1.2×10 ¹⁴ | 2.7×10 ¹³ |
| | 5-S | " | " | ◎ | 5H | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | 8.9×10 ¹³ | 1.4×10 ¹³ |
| 例 | 6-S | " | " | ◎ | 7H | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | 1.1×10 ¹⁴ | 9.5×10 ¹² |
| | 7-S | 90 | " | ◎ | 3H | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | 5.5×10 ¹³ | 4.6×10 ¹² |
| 比 較 例 | 比1-S | 180 | 60 | △ | 4H | ○ | × | × | × | × | × | × | 2.3×10 ¹³ | 7.1×10 ¹¹ |
| | 比2-S | 120 | 90 | ◎ | 2H | △ | × | × | ○ | △ | △ | △ | 8.7×10 ¹² | 5.6×10 ¹¹ |
| | 比3-S | " | 120 | ○ | 2H | ○ | × | × | ○ | △ | △ | △ | 4.9×10 ¹² | 6.9×10 ¹⁰ |
| | 比4-S | 180 | " | ○ | 4H | ◎ | ○ | × | ◎ | ○ | ○ | ○ | 4.2×10 ¹³ | 3.3×10 ¹² |

なお、上記第3表中の各性能の評価判定は下記のとおりである。但し、密着性及び硬度については第2表と同様である。

はんだ耐熱性…… JISC-6481 の試験法に従つて、それぞれのテストピースを 260℃ のハンダ浴に 10 秒間フロートさせるのを 1 サイクルとして、それぞれ 1 サイクル、3 サイクル、および 6 サイクル、ハンダフロートさせたものの塗膜の“フクレ”と密着性とを総合的に判定評価した。

◎ …… 全く変化が認められないもの
○ …… ほんの僅か変化しているもの
△ …… 塗面の10%未満が剥れたもの
× …… 塗膜が全面的に剥れたもの

耐溶剤姓……それぞれのテストピースをメチルエチルケトン中に、20℃で1時間浸漬させたのちの塗膜の状態と密着性とを総合的に判定評価した。

◎ …… 全く変化が認められないもの
○ …… ほんの僅か変化しているもの

△ …… 顕著に変化しているもの

× …… 塗膜が膨潤して脱落したもの

耐酸性 …… それぞれのテストピースを10重量%の塩酸水溶液中に、20℃で30分間浸漬させたのちの塗膜の状態と密着性とを総合的に判定評価した。

◎ …… 全く変化が認められないもの

○ …… ほんの僅か変化しているもの

△ …… 顕著に変化しているもの

× …… 塗膜が膨潤して脱落したもの

耐金メッキ性 …… 「オートロネクスC I」〔米国セルレックス社製の金メッキ液〕を使用し、 $1A/dm^2$ なる電流密度で12分間に亘る金メッキを行つて2 μm なる厚みの金をそれぞれのテストピースにつけたのちの塗膜をセロファンテープによりピーリング試験を行ない、塗膜の剥れの程度を目視により判定した。

◎ …… 全く剥れないもの

○ …… ほんの僅か剥れたもの

△ …… 全体の10～50%が剥れたもの

着している回路パターン(インキ)1の山 W_b 及び溝 W_a を測定し、マスクのパターン寸法と比較した。その結果を第4表に示す。

(以下余白)

× …… 全面が剥れたもの

絶縁抵抗 …… JISZ-3197に従つて、それぞれのテストピースについて常態の絶縁性と、55℃、95%RH下に500時間吸湿せしめたのちの絶縁性とを、タケダ理研(株)製の「TK-8601」を用いてDC500Vでの1分値として表示した。

試験例6(解像度)

パターン形成方法の違いによる解像度について試験した。パターンの形成方法は、非接触露光(実施例2のテストピース2-S使用)、接触露光(実施例5のテストピース5-S使用)、及びスクリーン印刷(比較例1のテストピース比1-S使用)とし、非接触露光の場合の基板面と露光フィルム(マスク)とのギャップは500 μm に設定した。

解像度測定機としては工具顕微鏡(オリンパスSTM, 倍率150倍)を使用し、添付図面に示すような露光現像後の基板(ガラスエポキシ基板又は銅箔積層ガラスエポキシ基板)2上に被

第 4 表

| パターン形成方法 | 測定部 | 基板面 | 露光フィルムパターン幅(μm) | | | | |
|----------|---------|--------------------|------------------------|------|------|-------|-----|
| | | | 250 | 200 | 150 | 100 | 75 |
| 非接触露光 | 溝 W_a | G-E ^{*1)} | 2036 | 1546 | 102 | 51.8 | - |
| | | Cu ^{*2)} | 2096 | 1588 | 1058 | 48 | - |
| | 山 W_b | G-E | 291 | 2424 | 1924 | 151.8 | - |
| | | Cu | 2902 | 2398 | 1898 | 140.8 | - |
| 接触露光 | 溝 W_a | G-E | 2561 | 2027 | 1476 | 922 | 662 |
| | | Cu | 2454 | 1941 | 1442 | 954 | 697 |
| | 山 W_b | G-E | 2474 | 1966 | 1535 | 1082 | 834 |
| | | Cu | 2543 | 2033 | 1528 | 1043 | 822 |
| スクリーン印刷 | 溝 W_a | G-E | - | - | - | - | - |
| | | Cu | 917 | 374 | - | - | - |
| | 山 W_b | G-E | - | - | - | - | - |
| | | Cu | 4127 | 3523 | - | - | - |

*1) G-E: ガラスエポキシ基板上で露光したパターン

*2) Cu: 銅箔上で露光したパターン

発明の効果

以上のように、本発明に係るレジストインキ組成物は、光硬化性、密着性、耐熱性、耐溶剤性、耐酸性、耐メッキ性等に優れたレジスト被膜が得られると共に、希アルカリ水溶液で現像可能であるため、従来の液状レジストのように有機溶剤を使用することによる汚染の問題を生ずるといふような恐れはない。また、前記した各試験例からも明らかなように、本発明の希アルカリ水溶液で現像可能な熱硬化性成分含有インキ組成物は、エッチングレジストとして使用できるだけでなく、熱による後硬化工程を加えることにより、ソルダーレジストとしても使用でき、硬化性、密着性、硬度、耐熱性、耐溶剤性、耐酸性、耐メッキ性、並びに電気特性共に著しく優れたソルダーレジストが得られる。

4. 図面の簡単な説明

図面は露光現像後のレジスト被覆したテストピースの概略断面図を示す。

1…回路パターン(インキ)、2…基板(銅

張積層板)。

出願人 太陽インキ製造株式会社

代理人 弁理士 米 原 正 章

弁理士 浜 本 忠